

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :
C07F 5/06, C08F 10/00

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/06414
(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum: 11. Februar 1999 (11.02.99)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/04628

(22) Internationales Anmeldedatum: 23. Juli 1998 (23.07.98)

(30) Prioritätsdaten:
197 33 0177 31. Juli 1997 (31.07.97) DE

(71) Anmelder (für alle Benennungszustanden außer US): TARAKOR
GMBH (DB/DE); Rheinstraße 4 G, D-53116 Mainz (DE).

(72) Erfinder: und

(73) Erfinder/Anmelder (nur für US): BOHNEN, Hans (DB/DE);
Danziger Strasse 10, D-65527 Niederrhausen (DE).

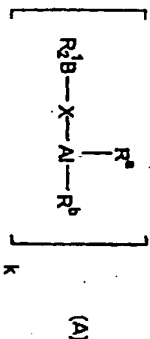
(74) Anwalt: ACKERMANN, Joachim; Hoechst Research & Tech-
nology Deutschland GmbH & Co. KG, Patent- und Lizenz-
abteilung, Gebäude K 801, D-65926 Frankfurt am Main
(DE).

Veröffentlichung

Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen
Frist: Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen
eintreffen.

(54) Title: COMPOUNDS CONTAINING BORON AND ALUMINIUM

(54) Bezeichnung: BOR UND ALUMINIUM ENTHALTENDE VERBINDUNGEN



(57) Abstract

The invention relates to a chemical compound of formula (A) which can be used as a catalyst constituent for olefin polymerisation.

(57) Zusammenfassung
Die vorliegende Erfindung betrifft eine chemische Verbindung der Formel (A). Die Verbindung kann als Katalysatorkomponente zur Olefinpolymerisation eingesetzt werden.

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragstaaten auf den Kopfbogen der Schriften, die internationale Anmeldungen, gemäss dem PCT veröffentlichten.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

AL	Albanien	ES	Spanien	LA	Laos	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GB	Grossbritannien	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GR	Griechenland	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GT	Guatemala	MD	Republik Moldau	TI	Togo
BB	Barbados	HN	Honduras	MG	Madagaskar	TM	Türkmenistan
BE	Belgien	HR	Kroatien	MK	Republik Mazedonien	TR	Türkei
BF	Burkina Faso	IL	Israel	ML	Mali	UA	Ukraine
BG	Bulgarien	IT	Italien	MN	Mongolei	UG	Uganda
BR	Brasilien	JP	Japan	MR	Mauritien	US	USA
BS	Bahamas	KE	Kenia	MY	Malaysia	UZ	Usbekistan
BT	Butan	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	VN	Vietnam
CA	Canada	KN	Kaimaninseln	PL	Polen	YU	Jugoslawien
CC	Kokosinseln	KR	Republik Korea	PT	Portugal	ZW	Zimbabwe
CF	Zentralafrikanische Republik	KZ	Kasachstan	RU	Russland		
CG	Kongo	LC	Sankt Lucia	SD	Sudan		
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SE	Schweden		
CN	China	LR	Libanon	SG	Singapur		
CU	Kuba						
CZ	Tschechien						
DE	Deutschland						
DK	Dänemark						
EE	Estland						

22

Beschreibung

BOR UND ALUMINIUM ENTHALTENDE VERBINDUNGEN

Die vorliegende Erfindung betrifft eine chemische Verbindung, die in Kombination mit einem Metallocen ein Katalysatorsystem bilden kann, welches vorteilhaft zur Polymerisation von Olefinen eingesetzt werden kann. Hierbei kann auf die Verwendung von Aluminiumoxan wie Methylaluminiumoxan (MAO) als Kokatalysator verzichtet werden und dennoch hohe Katalysatoraktivität erzielt werden.

10

Die Rolle von kationischen Komplexen bei der Ziegler-Natta-Polymerisation mit Metallocenen ist allgemein anerkannt (H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, R. Rieger, R. Waymouth, Angew. Chem. 1995, 107, 1255 - 1283).

MAO als bislang wirksamster Co-Katalysator hat den Nachteil in hohem Überschuß eingesetzt zu werden, was zu einem hohen Aluminiumanteil im Polymer führt. Die Darstellung kationischer Alkylkomplexe eröffnet den Weg MAO freier Katalysatoren mit vergleichbarer Aktivität, wobei der Co-Katalysator nahezu stöchiometrisch eingesetzt werden kann.

15

Die Synthese von „Kationen-ähnlichen“ Metallocen-Polymerisationskatalysatoren, wird im J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 3623 beschrieben. Darin erfolgt die Alkylabstraktion von einer Metallocenalkylverbindung mittels

20

Tris(pentafluorphenyl)boran. In EP 427 697 wird dieses Syntheseprinzip und ein entsprechendes Katalysatorsystem, bestehend aus einer neutralen

Metallocenspezies (z. B. Cp₂ZrMe₂), einer Lewis-Säure (z. B. B(C₆F₅)₃) und

Aluminiumalkylen beansprucht. Ein Verfahren zur Herstellung von Salzen der allgemeinen Form LMX⁺ XA⁻ nach dem oben beschriebenen Prinzip wird in EP 520 732 beansprucht.

25

Nachteile bekannter alternativer Co-Katalysatorsysteme sind ihre hohe Empfindlichkeit gegenüber Katalysatorgiften und das Problem des „leaching“ bei der Trägerung der Katalysatorsysteme.

30

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin eine chemische Verbindung zur Verfügung stellen, welche die Nachteile des Standes der Technik vermeidet und trotzdem hohe Polymerisationsaktivitäten ermöglicht.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit eine neue chemische Verbindung, sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser chemischen Verbindung. Ferner betrifft sie ein

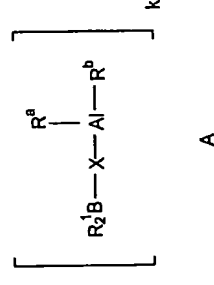
5

Katalysatorsystem enthaltend mindestens ein Metallocen und mindestens eine erfindungsgemäße chemische Verbindung als Co-Katalysator. Das

Katalysatorsystem kann zudem zusätzlich weitere Organometallkomponente enthalten und auf einem Trägermaterial fixiert sein. Ferner wird ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen beschrieben.

10

Die Aufgabe wird gelöst, durch eine chemische Verbindung der Formel A,



15

worin R¹ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine borfreie C₁-C₄₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-

Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-

Arylalkyl oder C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenalkylalkyl sind

oder R¹ kann eine OSiR₃-Gruppe sein, worin R³ gleich oder verschieden sind und

20

ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe

wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl,

C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylalkyl, C₇-C₄₀-

Halogenalkylalkyl sind oder R¹ kann eine CH(SiR⁴)₂-Gruppe sein, worin R⁴ gleich

25

oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄₀-

3

kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C_1-C_{20} -Alkyl, C_1-C_{20} -Halogenalkyl, C_1-C_{10} -Alkoxy, C_6-C_{20} -Aryl, C_6-C_{20} -Halogenaryl, C_6-C_{20} -Aryloxy, C_7-C_{40} -Alkyl, C_7-C_{40} -Halogenalkyl, C_7-C_{40} -Arylalkyl, C_7-C_{40} -Halogenaryalkyl, C_7-C_{40} -Alkylaryl, C_7-C_{40} -Halogenaryalkyl sein,

X ist gleich oder verschieden ein Element der Gruppe Via des Periodensystems der Elemente oder eine NR-Gruppe, mit R gleich Wasserstoff oder C_1-C_{20}

Kohlenwasserstoffrest wie C_1-C_{20} -Alkyl oder C_1-C_{20} -Aryl, R^a und R^b können gleich oder verschieden sein und sind ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine borfreie C_1-C_{40} -kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C_1-C_{20} -Alkyl, C_1-C_{20} -Halogenalkyl, C_1-C_{10} -Alkoxy, C_6-C_{20} -Aryl, C_6-C_{20} -Halogenaryl, C_6-C_{20} -Aryloxy, C_7-C_{40} -Alkyl, C_7-C_{40} -Halogenalkyl, C_7-C_{40} -Alkylaryl, C_7-C_{40} -Halogenaryalkyl sind oder R^i kann eine OSiR₃-Gruppe sein, worin Rⁱ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1-C_{10} -kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C_1-C_{20} -Alkyl, C_1-C_{20} -Halogenalkyl, C_1-C_{10} -Alkoxy, C_6-C_{20} -Aryl, C_6-C_{20} -Halogenaryl, C_6-C_{20} -Aryloxy, C_7-C_{40} -Alkyl, C_7-C_{40} -Halogenalkyl, C_7-C_{40} -Alkylaryl, C_7-C_{40} -Halogenaryalkyl sind.

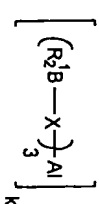
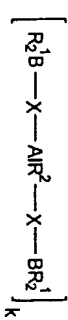
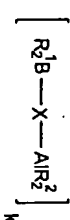
Außerdem können R^a und R^b eine borhaltige Gruppe wie zum Beispiel $-X-BR_2^1$ sein, worin X ein Element der Gruppe Via des Periodensystems der Elemente oder eine NR-Gruppe ist, mit R gleich Wasserstoff oder C_1-C_{20} -Kohlenwasserstoffrest wie C_1-C_{20} -Alkyl oder C_1-C_{20} -Aryl, und Rⁱ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine borfreie C_1-C_{40} -kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C_1-C_{20} -Alkyl, C_1-C_{20} -Halogenalkyl, C_1-C_{10} -Alkoxy, C_6-C_{20} -Aryl, C_6-C_{20} -Halogenaryl, C_6-C_{20} -Aryloxy, C_7-C_{40} -Alkyl, C_7-C_{40} -Halogenalkyl, C_7-C_{40} -Alkylaryl, C_7-C_{40} -Halogenaryalkyl sind oder Rⁱ kann eine OSiR₃-Gruppe sein, worin Rⁱ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1-C_{10} -kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C_1-C_{20} -Alkyl, C_1-C_{20} -Halogenalkyl, C_1-C_{10} -Alkoxy, C_6-C_{20} -Aryl, C_6-C_{20} -Halogenaryl, C_6-C_{20} -Aryloxy, C_7-C_{40} -Alkyl, C_7-C_{40} -Halogenalkyl, C_7-C_{40} -Alkylaryl, C_7-C_{40} -Halogenaryalkyl sind oder Rⁱ kann eine OSiR₃-Gruppe sein, worin Rⁱ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1-C_{10} -kohlenwasserstoffhaltige Gruppe

4

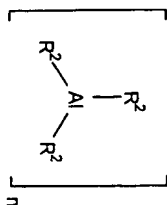
wie C_1-C_{20} -Alkyl, C_1-C_{20} -Halogenalkyl, C_1-C_{10} -Alkoxy, C_6-C_{20} -Aryl, C_6-C_{20} -Halogenaryl, C_6-C_{20} -Aryloxy, C_7-C_{40} -Alkyl, C_7-C_{40} -Halogenalkyl, C_7-C_{40} -Alkylaryl, C_7-C_{40} -Halogenaryalkyl sein, und k ist eine ganze Zahl von 1 bis 100.

Die erfindungsgemäße Verbindung der Formel A kann durch Säure-Base Wechselwirkungen Dimere, Trimere oder höhere Oligomere bilden, wobei k eine natürliche Zahl von 1 bis 100 sein kann.

Bevorzugte chemische Verbindungen der Formel A entsprechen den allgemeinen Formeln I, II und III:



worin Rⁱ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine borfreie C_1-C_{40} -kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C_1-C_{20} -Alkyl, C_1-C_{20} -Halogenalkyl, C_1-C_{10} -Alkoxy, C_6-C_{20} -Aryl, C_6-C_{20} -Halogenaryl, C_6-C_{20} -Aryloxy, C_7-C_{40} -Alkyl, C_7-C_{40} -Halogenalkyl, C_7-C_{40} -Alkylaryl, C_7-C_{40} -Halogenaryalkyl sind oder Rⁱ kann eine OSiR₃-Gruppe sein, worin Rⁱ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1-C_{10} -kohlenwasserstoffhaltige Gruppe



VI

- 5 worin R¹ ein Wasserstoffatom oder eine borfreie C₁-C₆₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₆-C₂₀-Aryl, C₇-C₆₀-Arylalkyl, C₇-C₆₀-Alkylaryl sein kann und worin R¹ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₆₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₆₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₆₀-Arylalkyl, C₇-C₆₀-Halogenaryalkyl, C₇-C₆₀-Alkylaryl, C₇-C₆₀-Halogenalkylaryl sind oder R¹ kann eine OSiR₃-Gruppe sein, worin R² gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₆₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₆₀-Halogenalkyl, C₁-C₆₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₆₀-Arylalkyl, C₇-C₆₀-Halogenaryalkyl, C₇-C₆₀-Alkylaryl, C₇-C₆₀-Halogenalkylaryl sind, oder R¹ kann eine CH(SiR²)₂-Gruppe sein, worin R² gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₆₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₆₀-Halogenalkyl, C₁-C₆₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₆₀-Arylalkyl, C₇-C₆₀-Halogenaryalkyl, C₇-C₆₀-Alkylaryl, C₇-C₆₀-Halogenalkylaryl sind.

- 20 R¹ sind gleich oder verschieden und bevorzugt ein borfreier C₁-C₆₀-kohlenwasserstoffrest, der mit Halogen wie Fluor, Chlor, Brom oder Iod halogeniert bevorzugt perhalogeniert sein kann, insbesondere eine halogenierte, insbesondere perhalogenierte C₁-C₂₀-Alkylgruppe wie Trifluormethyl-, Pentafluorethyl-, Heptafluorisopropyl oder Monofluorisobutyl oder eine halogenierte, insbesondere perhalogenierte C₆-C₂₀-Arylgruppe wie Pentafluorphenyl-, Heptafluornaphthyl-, Heptafluornaphthyl-, Heptafluortolyl-, 3,5-bis(trifluormethyl)phenyl-, 2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl oder 4-(trifluormethyl)phenyl. Ebenfalls bevorzugt für R¹ sind

- 5 Reste wie Phenyl-, Biphenyl-, Naphthyl, Anisyl-, Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, Butyl-, Toly- oder 2,3-Dimethyl-phenyl.
R² sind gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine borfreie C₁-C₆₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₆₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₆₀-Arylalkyl, C₇-C₆₀-Halogenaryalkyl, C₇-C₆₀-Alkylaryl, C₇-C₆₀-Halogenalkylaryl oder R² kann eine OSiR₃-Gruppe sein, worin R³ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₆₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₆₀-Halogenalkyl, C₁-C₆₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₆₀-Arylalkyl, C₇-C₆₀-Halogenaryalkyl, C₇-C₆₀-Alkylaryl, C₇-C₆₀-Halogenalkylaryl sind.
10 R² ist bevorzugt ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder ein borfreier C₁-C₆₀-kohlenwasserstoffrest, der mit Halogen wie Fluor, Chlor, Brom oder Iod halogeniert bevorzugt perhalogeniert sein kann, insbesondere eine halogenierte, insbesondere perhalogenierte C₁-C₂₀-Alkylgruppe wie Trifluormethyl-, Pentafluorethyl-, Heptafluorisopropyl oder Monofluorisobutyl oder eine halogenierte, insbesondere perhalogenierte C₆-C₂₀-Arylgruppe wie Pentafluorphenyl-, Heptafluornaphthyl-, Heptafluortolyl-, 3,5-bis(trifluormethyl)phenyl-, 2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl oder 4-(trifluormethyl)phenyl. Ebenfalls bevorzugt für R³ sind Reste wie Phenyl-, Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, Butyl-, Toly- oder 2,3-Dimethyl-phenyl.
15 X ist gleich verschieden ein Element der Gruppe Via des Periodensystems der Elemente oder eine NR-Gruppe, worin R ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₂₀-kohlenwasserstoffrest wie C₁-C₂₀-Alkyl oder C₁-C₂₀-Aryl ist, und n ist eine ganze Zahl von 1 bis 10. Bevorzugt ist n gleich 1, 2, 3 oder 4.
20 Bevorzugt sind Verbindungen in denen X ein Sauerstoff-Atom oder eine NH-Gruppe ist.
Beispiele für Verbindungen der Formel IV und V sind:
30 Di(pentafluorphenyl)borinsäure
Di(phenyl)borinsäure

9

Di(o-tolyl)borinsäure
 Di(m-tolyl)borinsäure
 Di(p-tolyl)borinsäure
 Di(p-anisyl)borinsäure
 Di(p-biphenyl)borinsäure
 Di(p-chlorphenyl)borinsäure
 Di(α-naphthyl)borinsäure
 Di(ethyl)borinsäure
 Di(butyl)borinsäure
 Di(methyl)borinsäure
 Di(isopropyl)borinsäure
 Di(propyl)borinsäure
 Di(isobutyl)borinsäure
 Di(butyl)borinsäure
 Di(vinyl)borinsäure
 Dibis(trimethylsilyl)methylborinsäure
 Di(p-fluor-phenyl)borinsäure
 Di(p-brom-phenyl)borinsäure
 Di(mesityl)borinsäure
 Di(cyclohexyl)borinsäure
 Tert-butyl-phenyl-borinsäure
 Di(2-vinyl-phenyl)borinsäure
 Methyl-phenyl-borinsäure
 Ethyl-phenyl-borinsäure
 1-Naphthyl-phenyl-borinsäure
 Di(cyclopentyl)borinsäure
 Di(ethyl)borinsäure-anhydrid
 Di(propyl)borinsäure-anhydrid
 Di(isopropyl)borinsäure-anhydrid
 Di(butyl)borinsäure-anhydrid
 Di(isobutyl)borinsäure-anhydrid

10

Di(sec-butyl)borinsäure-anhydrid
 Di(allyl)borinsäure-anhydrid
 Di(methyl)borinsäure-anhydrid
 Di(phenyl)borinsäure-anhydrid
 Di(pentafluorphenyl)borinsäure-anhydrid
 Di(p-tolyl)borinsäure-anhydrid
 Di(1-naphthyl)borinsäure-anhydrid
 Di(mesityl)borinsäure-anhydrid
 Di(methyl-phenyl)borinsäure-anhydrid
 Di(3,5-bis-trifluormethyl-phenyl)borinsäure-anhydrid
 Diphenylboranylamin
 Dimethylboranylamin
 Dibutylboranylamin
 Diethylboranylamin
 Ethylmethylboranylamin
 Diisopropylboranylamin
 Diisopropylboranylamin
 Di-p-tolylboranylamin
 Dimesitylboranylamin
 Di-1-naphthylboranylamin
 Aminodibis(trimethylsilyl)methylboran

Beispiele für Verbindungen der Formel VI sind:

Trimethylaluminium
 Triethylaluminium
 Triisopropylaluminium
 Trihexylaluminium
 Trioctylaluminium
 Tri-n-butylaluminium
 Tri-n-propylaluminium
 Trisoprenaluminium

11

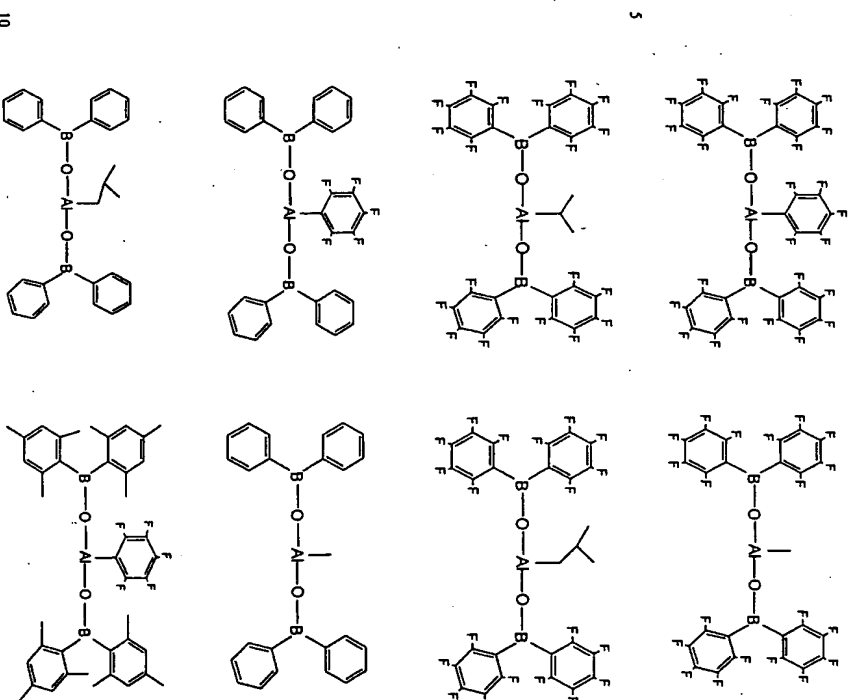
Dimethylaluminiummonochlorid
 Diethylaluminiummonochlorid
 Disobutylaluminiummonochlorid
 Methylaluminiumsesquichlorid
 Ethylaluminiumsesquichlorid
 Dimethylaluminiumhydrid
 Diethylaluminiumhydrid
 Diisopropylaluminiumhydrid
 Dimethylaluminium(trimethylsiloxyd)
 Dimethylaluminium(triethylsiloxyd)
 Phenylalan
 Pentafluorphenylalan
 o-Tolylalan

Zur Herstellung der kokatalytisch wirkenden Organobor-aluminiumverbindung der Formel A können eine oder mehrere Verbindungen der Formeln IV und V mit einer oder mehreren Verbindungen der Formel VI, in jedem beliebigen stöchiometrischen Verhältnis, umgesetzt. Bevorzugt ist die Menge von 2 bis 6 Äquivalenten einer Verbindung der Formel IV oder V mit einem Äquivalent der Formel VI. Besonders bevorzugt ist die Menge von 2 bis 2,5 Äquivalenten einer Verbindung der Formeln IV und V mit einem Äquivalent der Formel VI.

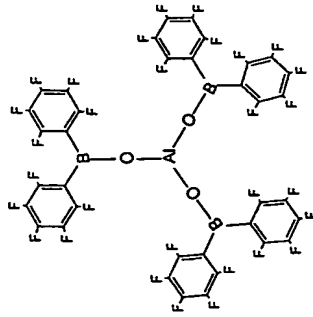
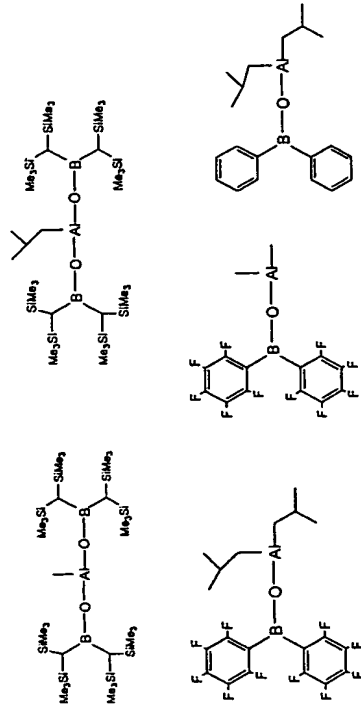
Die Umsetzung erfolgt in einem aliphatischen oder aromatischen Lösemittel wie Toluol, Heptan, Tetrahydrofuran oder Diethylether. Es können auch Lösemittelgemische eingesetzt werden. Die kokatalytisch wirkende Organobor-aluminiumverbindungen der Formel A kann isoliert werden oder ohne Isolierung in Lösung weiter umgesetzt werden. Unter dem Begriff Lösung bzw. Lösemittel werden auch Suspensionen bzw. Suspensionsmittel verstanden, d. h. die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Edukte wie auch die erhaltenen Produkte können zum Teil oder vollständig gelöst sein oder auch zum Teil oder vollständig suspendiert vorliegen.

12

Beispiele zur näheren Erläuterung für die erfindungsgemäße chemische Verbindung der Formel A sind:



13

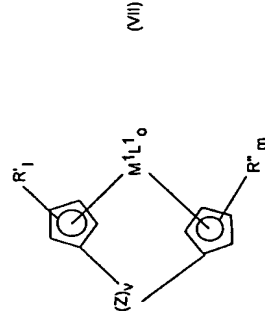


Die erfindungsgemäße chemische Verbindung der Formel A kann zusammen mit einer Übergangsmetallverbindung als Katalysatorsystem z. B. zur

Olefinpolymerisation verwendet werden. Als Übergangsmetallverbindung werden Metallocenverbindungen eingesetzt. Dies können z. B. verbrückte oder unverbrückte Metallocenverbindungen sein, wie sie z. B. in EP 129 368, EP 561 479, EP 545 304 und EP 576 970 beschrieben sind. Monocyclopentadienylkomplexe, wie verbrückte Amidocyclopentadienylkomplexe, die z. B. in EP 416 815 beschrieben sind, mehrkernige Cyclopentadienylkomplexe wie in EP 632 063 beschrieben, π -Ligand substituierte Tetrahydropentalene wie in EP 659 758 beschrieben oder π -Ligand substituierte Tetrahydroindene wie in EP 661 300 beschrieben.

14

Bevorzugte Metallocenverbindungen sind unverbrückte oder verbrückte Verbindungen der Formel VII,



worin

M' ein Metall der III., IV., V. oder VI. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente ist, insbesondere Ti, Zr oder Hf,

R² gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder SiR₃³ sind, worin R² gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₄₀-

kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₃₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Fluoralkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₃₀-Aryl, C₆-C₁₀-Fluoraryl, C₆-C₁₀-Aryloxy, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl oder C₆-C₄₀-Arylalkenyl sind, oder R¹ sind eine C₁-C₃₀-

-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₃₅-Alkyl, z. B. Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C₂-C₃₅-Alkenyl, C₃-C₁₅-Alkylalkenyl, C₆-C₂₄-Aryl, C₆-C₂₄-Heteroaryl wie Pyridyl, Furyl oder Chinolyl, C₇-C₃₀-Arylalkyl, C₇-C₃₀-Alkylaryl, fluorhaltiges C₁-C₃₅-Alkyl, fluorhaltiges C₆-C₂₄-Aryl, fluorhaltiges

C₇-C₃₀-Arylalkyl, fluorhaltiges C₇-C₃₀-Alkylaryl oder C₁-C₁₂-Alkoxy ist, oder zwei oder mehrere Reste R¹ können so miteinander verbunden sein, daß die Reste R¹ und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienylrings ein C₁-C₂₄-Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,

gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder SiR₃³ sind, worin R² gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₄₀-

kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₃₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Fluoralkyl, C₁-C₁₀-

15

Alkoxy, C_6-C_{14} -Aryl, C_6-C_{10} -Fluoraryl, C_6-C_{10} -Aryloxy, C_2-C_{10} -Alkenyl, C_7-C_{10} -Arylalkyl, C_7-C_{10} -Alkylaryl oder C_6-C_{10} -Arylalkenyl sind, oder R" sind eine C_7-C_{30} -kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C_1-C_{25} -Alkyl, z. B. Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C_2-C_{25} -Alkenyl, C_2-C_{15} -Alkylalkenyl, C_6-C_{25} -Aryl, C_5-C_{24} -Heteroaryl, z. B. Pyridyl, Furyl oder Chinolyl, C_7-C_{30} -Arylalkyl, C_7-C_{30} -Alkylaryl, fluoralitiges C_1-C_{25} -Alkyl, fluoralitiges C_6-C_{24} -Aryl, fluoralitiges C_7-C_{30} -Arylalkyl, fluoralitiges C_7-C_{30} -Alkylaryl oder C_1-C_{24} -Alkoxy ist, oder zwei oder mehrere Reste R" können so miteinander verbunden sein, daß die Reste R" und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienylringes ein C_4-C_{24} -Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,

l gleich 5 für $v = 0$, und l gleich 4 für $v = 1$ ist,

m gleich 5 für $v = 0$, und m gleich 4 für $v = 1$ ist,

l' gleich oder verschieden sein können und ein Wasserstoffatom, ein

Halogenatom eine C_1-C_{10} -Alkyl-Gruppe, eine C_7-C_{10} -Arylalkyl-Gruppe, eine C_2-C_{10} -Arylgruppe, oder OR^d , SR^d , $OSiR_3^d$, SiR_3^d , PR_3^d oder NR_3^d bedeuten, worin R" ein Halogenatom, eine C_1-C_{10} -Alkylgruppe, eine halogenierte C_1-C_{10} -Alkylgruppe, eine C_6-C_{20} -Arylgruppe oder eine halogenierte C_6-C_{20} -Arylgruppe sind, oder l' sind eine Toluolsulfonyl-, Trifluoracetyl-, Trifluoroacetoxy-, Trifluormethansulfonyl-, Nonafluorbutansulfonyl- oder 2,2,2-Trifluorethansulfonyl-Gruppe.

o eine ganze Zahl von 1 bis 4, bevorzugt 2 ist,

Z ein verbrückendes Strukturelement zwischen den beiden

Cyclopentadienylringen bezeichnet und v ist 0 oder 1.

23 Beispiele für Z sind Gruppen $M^1R^1R^2$, worin M¹ Kohlenstoff, Silizium, Germanium oder Zinn ist und R¹ und R² gleich oder verschieden eine C_1-C_{20} -

kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C_1-C_{10} -Alkyl, C_6-C_{14} -Aryl oder Timethylyl bedeuten. Bevorzugt ist Z gleich CH_2 , CH_2CH_2 , $CH(CH_3)CH_2$, $CH(C_6H_5)C(CH_3)_2$, $C(CH_3)_2$, $(CH_2)_2Si$, $(CH_2)_2Ge$, $(CH_2)_2Sn$, $(C_6H_5)_2Si$, $(C_6H_5)_2CH_2Si$, $(C_6H_5)_2Ge$, $(C_6H_5)_2Sn$, $(CH_3)_2Si$, $CH_2Si(CH_3)_2$, $o-C_6H_4$, oder 2,2'-(C_6H_4)₂. Z kann auch mit einem

16

oder mehreren Resten R' und/oder R" ein mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden.

Bevorzugt sind chirale verbrückte Metallocenverbindungen der Formel VII,

insbesondere solche in denen v gleich 1 ist und einer oder beide

Cyclopentadienylringe so substituiert sind, daß sie einen Indenylring darstellen. Der Indenylring ist bevorzugt substituiert, insbesondere in 2-, 4-, 2,4,5-, 2,4,6-, 2,4,7 oder 2,4,5,6-Stellung, mit C_1-C_{20} -kohlenstoffhaltigen Gruppen, wie C_1-C_{10} -Alkyl oder C_6-C_{20} -Aryl, wobei auch zwei oder mehrere Substituenten des Indenylrings zusammen ein Ringsystem bilden können.

Chirale verbrückte Metallocenverbindungen der Formel (VII) können als reine racemische oder reine meso Verbindungen eingesetzt werden. Es können aber auch Gemische aus einer racemischen Verbindung und einer meso Verbindung verwendet werden.

Beispiele für Metallocenverbindungen sind:

Dimethylsilylindylbis(indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilylindylbis(4-naphthyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilylindylbis(2-methyl-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilylindylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilylindylbis(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilylindylbis(2-methyl-4-(2-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilylindylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilylindylbis(2-methyl-4-*t*-butyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilylindylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilylindylbis(2-methyl-4-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilylindylbis(2-methyl-acenaphth-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilylindylbis(2,4-dimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilylindylbis(2-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilylindylbis(2-ethyl-4-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiybis(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiybis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiybis(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiybis(2-methyl-4,5-diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiybis(2,4,6-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiybis(2,5,6-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiybis(2,4,7-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiybis(2-methyl-5-isobutyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiybis(2-methyl-5-butyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Methyl(phenyl)silandiybis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Methyl(phenyl)silandiybis(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Methyl(phenyl)silandiybis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Methyl(phenyl)silandiybis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
Methyl(phenyl)silandiybis(2-methyl-4,5-(methylbenzo)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Methyl(phenyl)silandiybis(2-methyl-4,5-(tetramethylbenzo)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Methyl(phenyl)silandiybis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Methyl(phenyl)silandiybis(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Methyl(phenyl)silandiybis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Methyl(phenyl)silandiybis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
1,2-Ethandiybis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
1,4-Butandiybis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
1,2-Ethandiybis(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
1,4-Butandiybis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
1,4-Butandiybis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
1,2-Ethandiybis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
1,2-Ethandiybis(2,4,7-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
1,2-Ethandiybis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
1,4-Butandiybis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
[4-(η^5 -Cyclopentadienyl)-4,6,8-trimethyl-(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]-dichlorozirkonium

30

[4-(η^5 -3'-Trimethylsilyl-cyclopentadienyl)-4,6,8-trimethyl-(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]-dichlorozirkonium
[4-(η^5 -3'-Isopropyl-cyclopentadienyl)-4,6,8-trimethyl-(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]-dichlorozirkonium
[4-(η^5 -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindolenyl)]-dichlorotitan
[4-(η^5 -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindolenyl)]-dichlorozirkonium
[4-(η^5 -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindolenyl)]-dichlorohafnium
[4-(η^5 -3'-tert. Butyl-cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindolenyl)]-dichlorotitan
4-(η^5 -3'-Isopropyl-cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindolenyl)]-dichlorotitan
4-(η^5 -3'-Methylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindolenyl)]-dichlorotitan
4-(η^5 -3'-Trimethylsilyl-cyclopentadienyl)-2-trimethylsilyl-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindolenyl)]-dichlorotitan
4-(η^5 -3'-tert. Butyl-cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindolenyl)]-dichlorozirkonium
(Terbutylamido)-(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-dimethylsilyl-dichlorotitan
(Terbutylamido)-(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-1,2-ethandiyldichlorotitan
dichlorotitan
(Methylamido)-(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-dimethylsilyl-dichlorotitan
(Methylamido)-(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-1,2-ethandiyldichlorotitan
(Terbutylamido)-(2,4-dimethyl-2,4-pentadien-1-yl)-dimethylsilyl-dichlorotitan
Bis-(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid
Bis-(n-butylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid
Bis-(1,3-dimethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid
Tetrachloro-[1-bis(η^5 -1H-inden-1-yliden)methylsilyl]-3- η^5 -cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)-3- η^5 -9H-fluoren-9-yliden)butandiyldi-zirkonium

30

19

- Tetrachloro-1-[bis(η^5 -2-methyl-1H-inden-1-yliden)methoxysilyl]-5-(η^3 -2,3,4,5-tetramethylcyclopenta-2,4-dien-1-yliden)-5-(η^3 -9H-fluoren-9-yliden)hexanedi-zirconium
- 5 Tetrachloro-1-[bis(η^5 -1H-inden-1-yliden)methoxysilyl]-6-(η^5 -cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)-6-(η^3 -9H-fluoren-9-yliden)-3-oxahexanedi-zirconium
- Dimethylsilandiybis(indenyl)zirkoniumdimethyl
- Dimethylsilandiybis(4-naphthyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
- Dimethylsilandiybis(2-methyl-benzo-indenyl)zirkoniumdimethyl
- Dimethylsilandiybis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
- 10 Dimethylsilandiybis(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdimethyl
- Dimethylsilandiybis(2-methyl-4-(2-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdimethyl
- Dimethylsilandiybis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
- Dimethylsilandiybis(2-methyl-4-1-butyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
- Dimethylsilandiybis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
- 15 Dimethylsilandiybis(2-methyl-4-ethyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
- Dimethylsilandiybis(2-methyl-4-acenaphth-indenyl)zirkoniumdimethyl
- Dimethylsilandiybis(2,4-dimethyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
- Dimethylsilandiybis(2-ethyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
- Dimethylsilandiybis(2-ethyl-4-ethyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
- 20 Dimethylsilandiybis(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
- Dimethylsilandiybis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdimethyl
- Dimethylsilandiybis(2-methyl-4,6-disopropyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
- Dimethylsilandiybis(2-methyl-4,6-disopropyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
- 25 Dimethylsilandiybis(2,5,6-trimethyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
- Dimethylsilandiybis(2,4,7-trimethyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
- Dimethylsilandiybis(2-methyl-5-isobutyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
- Dimethylsilandiybis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
- 30 Dimethylsilandiybis(2-methyl-4,6-disopropyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
- Methyl(phenyl)silandiybis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

20

- Methyl(phenyl)silandiybis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdimethyl
- Methyl(phenyl)silandiybis(2-methyl-4,5-(methylbenzo)-indenyl)zirkoniumdimethyl
- Methyl(phenyl)silandiybis(2-methyl-4,5-(tetramethylbenzo)-indenyl)zirkoniumdimethyl
- 5 Methyl(phenyl)silandiybis(2-methyl-4-acenaphth-indenyl)zirkoniumdimethyl
- Methyl(phenyl)silandiybis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
- Methyl(phenyl)silandiybis(2-methyl-5-isobutyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
- 1,2-Ethandiybis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
- 1,4-Butandiybis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
- 10 1,2-Ethandiybis(2-methyl-4,6-disopropyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
- 1,4-Butandiybis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
- 1,4-Butandiybis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdimethyl
- 1,2-Ethandiybis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdimethyl
- 1,2-Ethandiybis(2,4,7-trimethyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
- 15 1,2-Ethandiybis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
- 1,4-Butandiybis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
- [4-(η^5 -Cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-(η^3 -4,5-tetrahydrofuran)]-dimethylzirconium
- [4-(η^3 -3-Trimethylsilyl-cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-(η^3 -4,5-tetrahydrofuran)]-dimethylzirconium
- 20 [4-(η^3 -3-Isopropyl-cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-(η^3 -4,5-tetrahydrofuran)]-dimethylzirconium
- [4-(η^5 -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^3 -4,5,6,7-tetrahydroindienyl)]-dimethyltitan
- [4-(η^5 -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^3 -4,5,6,7-tetrahydroindienyl)]-dimethylzirconium
- 25 [4-(η^5 -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^3 -4,5,6,7-tetrahydroindienyl)]-dimethylhafnium
- [4-(η^3 -tert-Butyl-cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^3 -4,5,6,7-tetrahydroindienyl)]-dimethyltitan
- 30 [4-(η^3 -3-Isopropyl-cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^3 -4,5,6,7-tetrahydroindienyl)]-dimethyltitan

	Dimethylsilyl-diylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl))-indeny)zirkoniumdichlorid
	Dimethylsilyl-diylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl))-indeny)hafniumdichlorid
	Dimethylsilyl-diylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl))-indeny)titandichlorid
	Dimethylsilyl-diylbis(2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl))-indeny)zirkoniumdichlorid
5	Dimethylsilyl-diylbis(2-methyl-4-(4'-ethyl-phenyl))-indeny)zirkoniumdichlorid
	Dimethylsilyl-diylbis(2-methyl-4-(4'-n-propyl-phenyl))-indeny)zirkoniumdichlorid
	Dimethylsilyl-diylbis(2-methyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl))-indeny)zirkoniumdichlorid
	Dimethylsilyl-diylbis(2-methyl-4-(4'-n-butyl-phenyl))-indeny)zirkoniumdichlorid
	Dimethylsilyl-diylbis(2-methyl-4-(4'-hexyl-phenyl))-indeny)zirkoniumdichlorid
10	Dimethylsilyl-diylbis(2-methyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl))-indeny)zirkoniumdichlorid
	Dimethylsilyl-diylbis(2-ethyl-4-phenyl))-indeny)zirkoniumdichlorid
	Dimethylsilyl-diylbis(2-ethyl-4-(4'-methyl-phenyl))-indeny)zirkoniumdichlorid
	Dimethylsilyl-diylbis(2-ethyl-4-(4'-ethyl-phenyl))-indeny)zirkoniumdichlorid
	Dimethylsilyl-diylbis(2-ethyl-4-(4'-n-propyl-phenyl))-indeny)zirkoniumdichlorid
15	Dimethylsilyl-diylbis(2-ethyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl))-indeny)zirkoniumdichlorid
	Dimethylsilyl-diylbis(2-ethyl-4-(4'-n-butyl-phenyl))-indeny)zirkoniumdichlorid
	Dimethylsilyl-diylbis(2-ethyl-4-(4'-hexyl-phenyl))-indeny)zirkoniumdichlorid
	Dimethylsilyl-diylbis(2-ethyl-4-(4'-pentyl-phenyl))-indeny)zirkoniumdichlorid
	Dimethylsilyl-diylbis(2-ethyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl))-indeny)zirkoniumdichlorid
20	Dimethylsilyl-diylbis(2-ethyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl))-indeny)zirkoniumdichlorid
	Dimethylsilyl-diylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl))-indeny)zirkoniumdichlorid
	Dimethylsilyl-diylbis(2-n-propyl-4-phenyl))-indeny)zirkoniumdichlorid
	Dimethylsilyl-diylbis(2-n-propyl-4-(4'-methyl-phenyl))-indeny)zirkoniumdichlorid
	Dimethylsilyl-diylbis(2-n-propyl-4-(4'-ethyl-phenyl))-indeny)zirkoniumdichlorid
25	Dimethylsilyl-diylbis(2-n-propyl-4-(4'-n-propyl-phenyl))-indeny)zirkoniumdichlorid
	Dimethylsilyl-diylbis(2-n-propyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl))-indeny)zirkoniumdichlorid
	Dimethylsilyl-diylbis(2-n-propyl-4-(4'-n-butyl-phenyl))-indeny)zirkoniumdichlorid
	Dimethylsilyl-diylbis(2-n-propyl-4-(4'-hexyl-phenyl))-indeny)zirkoniumdichlorid
	Dimethylsilyl-diylbis(2-n-propyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl))-indeny)zirkoniumdichlorid
30	Dimethylsilyl-diylbis(2-n-propyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl))-indeny)zirkoniumdichlorid
	Dimethylsilyl-diylbis(2-n-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl))-indeny)zirkoniumdichlorid

	Dimethylsilyldiylbis(2-n-butyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
	Dimethylsilyldiylbis(2-n-butyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
	Dimethylsilyldiylbis(2-n-butyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
	Dimethylsilyldiylbis(2-n-butyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
5	Dimethylsilyldiylbis(2-n-butyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
	Dimethylsilyldiylbis(2-n-butyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
	Dimethylsilyldiylbis(2-n-butyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
	Dimethylsilyldiylbis(2-n-butyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
	Dimethylsilyldiylbis(2-n-butyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
10	Dimethylsilyldiylbis(2-n-butyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
	Dimethylsilyldiylbis(2-hexyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
	Dimethylsilyldiylbis(2-hexyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
	Dimethylsilyldiylbis(2-hexyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
	Dimethylsilyldiylbis(2-hexyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
15	Dimethylsilyldiylbis(2-hexyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
	Dimethylsilyldiylbis(2-hexyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
	Dimethylsilyldiylbis(2-hexyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
	Dimethylsilyldiylbis(2-hexyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
	Dimethylsilyldiylbis(2-hexyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
20	Dimethylsilyldiylbis(2-hexyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
	Dimethylsilyldiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
	indeny)zirkoniumbis(dimethylamid)	
	Dimethylsilyldiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdibenzyl	
	Dimethylsilyldiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdimethyl	
25	Dimethylgermandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
	Dimethylgermandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdichlorid	
	Dimethylgermandiylbis(2-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titandichlorid	
	Dimethylgermandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
	Ethylidenbis(2-ethyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
30	Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
	Ethylidenbis(2-n-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	

23

- Ethylidenbis(2-n-butyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titandichlorid
 Ethylidenbis(2-hexyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdibenzyl
 Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdibenzyl
 Ethylidenbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titandibenzyl
 Ethylidenbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdimethyl
 Ethylidenbis(2-n-propyl-4-phenyl)-indenyl)titandimethyl
 Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumbis(dimethylamid)
 Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumbis(dimethylamid)
 Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titanbis(dimethylamid)
 Methylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Methylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdichlorid
 Methylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Phenylphosphandiy(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Phenylphosphandiy(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Phenylphosphandiy(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylisilandy(4-naphthyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylisilandy(4-naphthyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylisilandy(2-methyl-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylisilandy(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylisilandy(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylisilandy(2-methyl-4-(2-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylisilandy(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylisilandy(2-methyl-4-acenaphthyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

25 Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems kann eine oder mehrere Verbindungen der Formeln A mit einer Metallocenverbindung, z. B. der Formel VII, in jedem beliebigen stöchiometrischen Verhältnis umgesetzt werden. Hierzu kann optional noch zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen der Formel VI in jedem beliebigen stöchiometrischen Verhältnis gegeben werden.

24

- Bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems wird bevorzugt ein Mol-Verhältnis Al : M¹ zwischen den Verbindungen der Formeln A und der Formel VII von 0,01 bis 100 000 eingesetzt. Bevorzugt wird dabei ein Mol-Verhältnis von 0,1 bis 1000, ganz besonders bevorzugt wird ein Mol-Verhältnis von 1 bis 100 eingesetzt. Hierzu kann eine Verbindung der Formel VI in einem Mol-Verhältnis Al : M¹ von 0,01 bis 10000 zusätzlich zugegeben werden. Bevorzugt wird ein Mol-Verhältnis von 0,1 bis 1000, ganz besonders bevorzugt wird ein Mol-Verhältnis von 1 bis 100 eingesetzt.
- Die Verbindungen können in jeder möglichen Reihenfolge miteinander in Kontakt gebracht werden. Eine mögliche Verfahrensweise ist, daß eine Organobergangsmetallverbindung der Formel VII in einem aliphatischen oder aromatischen Lösemittel gelöst bzw. suspendiert wird. Im Anschluß daran wird eine Organobor-aluminiumverbindung der Formeln A entweder in Substanz oder in gelöst bzw. in suspendierter Form zugegeben. Die Reaktionszeit liegt zwischen 1 Minute und 24 Stunden, wobei eine Reaktionszeit zwischen 5 Minuten und 120 Minuten bevorzugt wird. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen -10 °C und + 200 °C, wobei eine Temperatur zwischen 0 °C und 50 °C bevorzugt wird. Danach wird eine Verbindung der Formel VI in gelöst bzw. in suspendierter Form zugegeben. Die Reaktionszeit liegt zwischen 1 Minute und 24 Stunden, wobei eine Reaktionszeit zwischen 5 Minuten und 120 Minuten bevorzugt wird. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen -10 °C und + 200 °C, wobei eine Temperatur zwischen 0 °C und 50 °C bevorzugt wird. Die einzelnen Komponenten können auch nacheinander, in einer beliebigen Reihenfolge, in den Polymerisationskessel eingegeben werden, oder eine oder mehrere Verbindungen der Formel IV und V reagieren in einem Lösemittel mit einer oder mehreren Verbindungen der Formel VI zu einer oder mehreren Verbindungen der Formeln A. Diese werden in den Polymerisationskessel eingegeben und anschließend wird eine oder mehrere Verbindungen der Formel VI zudosiert.
- Die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme können ungeträgt oder auch geträgt zur Polymerisation eingesetzt werden. Bevorzugt enthält der Träger

25

mindestens ein anorganisches Oxid, wie Siliziumoxid, Aluminiumoxid, Zeolithe, MgO, ZrO_2 , TiO_2 , B_2O_3 , CaO, ZnO, ThO_2 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , $CaCO_3$, $MgCO_3$, Na_2SO_4 , $Al_2(SO_4)_3$, $BaSO_4$, KNO_3 , $Mg(NO_3)_2$, $Al(NO_3)_3$, Na_2O , K_2O , oder Li_2O , insbesondere Siliziumoxid und/oder Aluminiumoxid. Der Träger kann auch mindestens ein Polymer enthalten, z. B. ein Homo- oder Copolymer, ein vernetztes Polymer oder Polymerblends. Beispiele für Polymere sind Polyethylen, Polypropylen, Polybuten, Polystyrol, mit Divinylbenzol vernetztes Polystyrol, Polyvinylchlorid, Acryl-Butadien-Styrol-Copolymer, Polyamid, Polymethacrylat, Polycarbonat, Polyester, Polyacetal oder Polyvinylalkohol.

10

Der Träger kann eine spezifische Oberfläche im Bereich von 10 bis 1000 m^2/g , bevorzugt von 150 bis 500 m^2/g aufweisen. Die mittlere Partikelgröße des Trägers kann 1 bis 500 μm , bevorzugt 5 bis 350 μm , besonders bevorzugt 10 bis 200 μm betragen.

15

Bevorzugt ist der Träger porös mit einem Porenvolumen des Trägers von 0,5 bis 4,0 ml/g , bevorzugt 1,0 bis 3,5 ml/g . Ein poröser Träger weist einen gewissen Anteil an Hohlräumen (Porenvolumen) auf. Die Form der Poren ist meist unregelmäßig, häufig sphärisch ausgebildet. Die Poren können durch kleine Porenöffnungen miteinander verbunden sein. Der Porendurchmesser beträgt vorzugsweise etwa 2 bis 50 nm. Die Partikelform des porösen Trägers kann unregelmäßig oder sphärisch sein und kann durch mechanische, chemische oder thermische Nachbehandlung eingestellt werden. Die Teilchengröße des Trägers kann z. B. durch kryogene Mahlung und/oder Siebung beliebig eingestellt werden.

20

Das Trägermaterial kann zudem mit einer Verbindung der Formel VI vorbehandelt sein. Die Verbindung der Formel VI kann dabei dieselbe sein, welche zur Herstellung des Katalysatorsystems verwendet wird, kann aber auch davon verschieden sein. Außerdem kann das Trägermaterial auch mit anderen chemischen Verbindungen wie z. B. Trimethylchlorosilan, Tetrachlorsilan, Aminen wie Phenyltrimethylamin, Pyridin, Mercaptanen wie Mercaptopropylmethyldimethoxysilan, Benzylchlorid, Phenylmethylchlorid oder Tosylaten vorbehandelt sein.

30

26

Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem kann in jeder möglichen Kombination mit dem Träger in Kontakt gebracht werden.

Eine Variante ist, daß das Katalysatorsystem in Lösung hergestellt wird und anschließend mit dem Träger umgesetzt wird. Dazu wird eine

5

Organometallverbindung z. B. der Formel VI in einem aliphatischen oder aromatischen Lösemittel wie Toluol, Heptan, Tetrahydrofuran oder Diethylether vorgelegt. Anschließend wird eine oder mehrere Verbindungen der Formeln A entweder in Substanz oder in gelöster Form zugegeben. Die Reaktionszeit liegt zwischen 1 Minute und 24 Stunden, wobei eine Reaktionszeit zwischen $-10^\circ C$ und 120 Minuten bevorzugt wird. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen $-10^\circ C$ und $+200^\circ C$, wobei eine Temperatur zwischen $0^\circ C$ und $50^\circ C$ bevorzugt wird. Danach erfolgt die Zugabe einer Organoaluminiumverbindung der Formel VI entweder in Substanz oder in gelöster bzw. suspensierter Form zu dem Träger. Auch hier liegt die Reaktionszeit zwischen 1 Minute und 24 Stunden, wobei eine Reaktionszeit zwischen 5 Minuten und 120 Minuten bevorzugt wird. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen $-10^\circ C$ und $+200^\circ C$, wobei eine Temperatur zwischen $0^\circ C$ und $50^\circ C$ bevorzugt wird. Alle Edukte können in jedem beliebigen, stöchiometrischen Verhältnis eingesetzt werden. Bevorzugt wird ein Mol-Verhältnis $Al : M^1$ zwischen den Verbindungen der Formeln A und der Formel VII von 0,1 bis 1000, ganz besonders bevorzugt wird ein Mol-Verhältnis von 1 bis 100 eingesetzt. Hierzu kann eine Verbindung der Formel bevorzugt in einem Mol-Verhältnis von 0,1 bis 1000, ganz besonders bevorzugt in einem Mol-Verhältnis von 1 bis 100 eingesetzt werden. Das geträgerte Katalysatorsystem kann direkt zur Polymerisation eingesetzt werden. Es kann aber auch nach Entfernen des Lösemittels resuspendiert zur Polymerisation eingesetzt werden.

25

Zudem wird ein Verfahren zur Herstellung eines Olefinpolymers in Gegenwart des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems beschrieben. Die Polymerisation kann eine Homo- oder eine Copolymerisation sein.

30

27

Bevorzugt werden Olefine der Formel $R^a-CH=CH-R^b$ polymerisiert, woin R^a und R^b gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Alkoxy-, Hydroxy-, Alkylhydroxy-, Aldehyd-, Carbonsäure- oder Carbonsäureestergruppe oder einen gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoff mit 1 bis 20 C-Atomen, insbesondere 1 bis 10 C-Atomen bedeuten, der mit einer Alkoxy-, Hydroxy-, Alkylhydroxy-, Aldehyd-, Carbonsäure- oder Carbonsäureestergruppe substituiert sein kann, oder R^a und R^b mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe bilden. Beispiele für solche Olefine sind 1-Olefine wie Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten, 1-Octen, Styrol, cyclische Olefine wie Norbornen, Vinylnorbornen, Tetracyclododecen, Ethyldennorbornen, Diene wie 1,3-Butadien oder 1,4-Hexadien, Biscyclopentadien oder Methacrylsäuremethylester.

Insbesondere werden Propylen oder Ethylen homopolymerisiert, Ethylen mit einem oder mehreren C_3-C_{20} -1-Olefinen, insbesondere Propylen, und/oder einem oder mehreren C_4-C_{20} -Diene, insbesondere 1,3-Butadien, copolymerisiert oder Norbornen und Ethylen copolymerisiert.

Die Polymerisation wird bevorzugt bei einer Temperatur von - 60 bis 300 °C, besonders bevorzugt 30 bis 250 °C, durchgeführt. Der Druck beträgt 0,5 bis 2500 bar, bevorzugt 2 bis 1500 bar. Die Polymerisation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig, in Lösung, in Suspension, in der Gasphase oder in einem überkritischem Medium durchgeführt werden.

Das geträgerte Katalysatorsystem kann als Pulver oder noch Lösemittel behaftet wieder resuspendiert und als Suspension in einem inerten Suspensionsmittel in das Polymerisationsystem eindosiert werden.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems kann eine Vorpolymerisation erfolgen. Zur Vorpolymerisation wird bevorzugt das (oder eines der) in der Polymerisation eingesetzte(n) Olefin(e) verwendet.

28

Zur Herstellung von Olefinpolymeren mit breiter Molekulargewichtsverteilung werden bevorzugt Katalysatorsysteme verwendet, die zwei oder mehr verschiedene Übergangsmetalverbindungen, z. B. Metallocene enthalten.

Zur Entfernung von im Olefin vorhandenen Katalysatorgiften ist eine Reinigung mit einem Aluminiumalkyl, beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium oder Triisobutylaluminium vorteilhaft. Diese Reinigung kann sowohl im Polymerisationsystem selbst erfolgen oder das Olefin wird vor der Zugabe in das Polymerisationsystem mit der Al-Verbindung in Kontakt gebracht und anschließend wieder getrennt.

Als Molmassenregler und/oder zur Steigerung der Aktivität wird, falls erforderlich, Wasserstoff zugegeben. Der Gesamtdruck im Polymerisationsystem beträgt 0,5 bis 2500 bar, bevorzugt 2 bis 1500 bar.

Dabei wird die erfindungsgemäße Verbindung in einer Konzentration, bezogen auf das Übergangsmetall von bevorzugt 10^{-3} bis 10^{-4} , vorzugsweise 10^{-4} bis 10^{-7} mol Übergangsmetall pro dm³ Lösemittel bzw. pro dm³ Reaktorvolumen angewendet.

Geeignete Lösemittel zur Darstellung sowohl der erfindungsgemäßen geträgerten chemischen Verbindung als auch des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems sind aliphatische oder aromatische Lösemittel, wie beispielsweise Hexan oder Toluol, etherische Lösemittel, wie beispielsweise Tetrahydrofuran oder Diethylether oder halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Methylchlorid oder halogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise o-Dichlorbenzol.

Vor Zugabe des Katalysatorsystems enthaltend mindestens eine erfindungsgemäße geträgerte chemische Verbindung, und mindestens eine Übergangsmetalverbindung (wie ein Metallocen) kann zusätzlich eine andere Alkylaluminiumverbindung wie beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Triocetylaluminium oder Isoprenylaluminium zur Inertisierung des Polymerisationsystems (beispielsweise zur Abtrennung vorhandener

Katalysatorgifte im Olefin) in den Reaktor gegeben werden. Diese wird in einer Konzentration von 100 bis 0,01 mmol Al pro kg Reaktorinhalt dem Polymerisationssystem zugesetzt. Bevorzugt werden Triisobutylaluminium und Triethylaluminium in einer Konzentration von 10 bis 0,1 mmol Al pro kg Reaktorinhalt eingesetzt, dadurch kann bei der Synthese eines geträgerten Katalysatorsystems das molare Al/M-Verhältnis klein gewählt werden.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung

Allgemeine Angaben: Herstellung und Handhabung der Verbindungen erfolgen unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argonschutz (Schlenk-Technik). Alle benötigten Lösemittel wurden vor Gebrauch durch mehrstündiges Sieden über geeignete Trockenmittel und anschließende Destillation unter Argon absolutiert.

Die Herstellung der Bis(pentafluorphenyl)borinsäure (R. D. Chambers et al., J. Chem. Soc., 1965, 3933) und der Bis(phenyl)borinsäure (G. E. Coates, J. G. Livingstone, J. Chem. Soc. 1961, 4809) erfolgte nach Literaturvorschriften.

1. Beispiel: Synthese von Di[bis(pentafluorphenyl)boroxy]methylalan

5 ml Trimethylaluminium (2M in Toluol, 10 mmol) werden in 45 ml Toluol vorgelegt. Bei -40 °C werden zu dieser Lösung 6,92 g Bis(pentafluorphenyl)borinsäure (20 mmol) in 50 ml Toluol über 15 Minuten zugegeben. Es wird 1 Stunde bei -40 °C gerührt und anschließend eine weitere Stunde bei Raumtemperatur. Die leicht trübe, hellgelbe Lösung wird über eine G4-Fritte filtriert. Es resultiert eine klare, hellgelbe Lösung (0,1 M bezogen auf Al) von Bis(pentafluorphenyl)boroxy]methylalan in Toluol.

2. Beispiel: Synthese von Di[bis(pentafluorphenyl)boroxy]methylalan

5 ml Trimethylaluminium (2M in Toluol, 10 mmol) werden in 45 ml Toluol vorgelegt. Bei -40 °C werden zu dieser Lösung 3,32 g Bis(phenyl)borinsäure (20 mmol) in 50 ml

Toluol über 15 Minuten zugegeben. Es wird 1 Stunde bei -40 °C gerührt und anschließend eine weitere Stunde bei Raumtemperatur. Die leicht trübe, hellgelbe Lösung wird über eine G4-Fritte filtriert. Es resultiert eine klare, hellgelbe Lösung (0,1 M bezogen auf Al) von Bis(phenyl)boroxy]methylalan in Toluol.

3. Beispiel: Synthese von Di[bis(pentafluorphenyl)boroxy]isopropylalan

10 ml Triisopropylaluminium (1M in Toluol, 10 mmol) werden in 50 ml Toluol vorgelegt. Bei -40 °C werden zu dieser Lösung 6,92 g Bis(pentafluorphenyl)borinsäure (20 mmol) in 50 ml Toluol über 15 Minuten zugegeben. Es wird 1 Stunde bei -40 °C gerührt und anschließend eine weitere Stunde bei Raumtemperatur. Die klare Lösung (0,1 M bezogen auf Al) von Bis(pentafluorphenyl)boroxy]isopropylalan kann direkt zur Polymerisation eingesetzt werden.

4. Beispiel: Synthese von Di[bis(pentafluorphenyl)boroxy]isopropylalan

10 ml Triisopropylaluminium (1M in Toluol, 10 mmol) werden in 50 ml Toluol vorgelegt. Bei -40 °C werden zu dieser Lösung 3,32 g Bis(phenyl)borinsäure (20 mmol) in 50 ml Toluol über 15 Minuten zugegeben. Es wird 1 Stunde bei -40 °C gerührt und anschließend eine weitere Stunde bei Raumtemperatur. Die klare Lösung (0,1 M bezogen auf Al) von Bis(phenyl)boroxy]isopropylalan kann direkt zur Polymerisation eingesetzt werden.

5. Beispiel: Herstellung des Katalysatorsystems

Zu einer Lösung von 53 mg (90 µmol) Dimethylsilyldiylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)-zirkoniumdimethyl in 10,75 ml Toluol werden 9 ml der im Beispiel 1 hergestellten Stammlösung an Co-Katalysator zugegeben. Anschließend werden 0,25 ml Trimethylaluminium (2M in Toluol) zugespritzt und danach wird 1 Stunde bei Raumtemperatur nachgerührt. Zum Einschleusen in das Polymerisationssystem werden 0,5 ml der hergestellten Stammlösung eingesetzt.

31

6. Beispiel: Polymerisation

Ein 300 ml Polymerisationsautoklav (Parr 4560) wird unter Argonatmosphäre mit 150 ml Heptan befüllt. Anschließend werden 1.1 ml TIBA (20% ig) zudosiert und 20 Minuten bei 20 °C gerührt. Danach wird der Reaktor auf 50 °C aufgeheizt und 0.5 ml der unter Beispiel 5 hergestellten Katalysatorlösung werden eingespritzt.

Anschließend wird ein Ethylenruck von 10 bar aufgepreßt und es wird eine Stunde bei gleichbleibenden Ethylenruck polymerisiert. Es resultieren 10.6 g Polyethylen-Pulver. Die Katalysatoraktivität betrug 8.08 kg PE/g Metallocen x h.

7. Beispiel: Herstellung des Katalysatorsystems

Zu einer Lösung von 100 mg (0.229 mmol) Dimethylsilyldibis(2-methylindenyl)-zirkoniumdimethyl in 25 ml Toluol und 22.9 ml der im Beispiel 1 hergestellten Stammlösung an Co-Katalysator werden portionsweise 10 g SiO₂ (MS 3030, Fa. PQ, getrocknet bei 600 °C im Argonstrom) zugegeben. Man läßt eine Stunde bei Raumtemperatur rühren und entfernt dann das Lösemittel im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz. Zum Einschleusen in das Polymerisationssystem werden 1 g des geträgerten Katalysators in 30 ml Exol resuspendiert.

8. Beispiel: Polymerisation

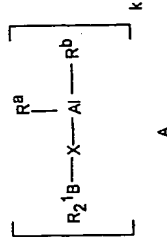
Parallel dazu wird ein trockener 16-dm³-Reaktor zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 10 dm³ flüssigem Propylen befüllt. Dann wurden 0.5 cm³ einer 20%igen Triisobutylaluminiumlösung in Vaisol mit 30 cm³ Exol verdünnt in den Reaktor gegeben und der Ansatz bei 30 °C 15 Minuten gerührt. Anschließend wurde die Katalysator-Suspension in den Reaktor gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf die Polymerisationstemperatur von 60 °C aufgeheizt (4 °C/min) und das Polymerisationssystem 1 h durch Kühlung bei 60 °C gehalten. Gestoppt wurde die Polymerisation durch Abgasen des restlichen Propylens. Das Polymer wurde im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es resultieren

32

1,7 kg Polypropylen-Pulver. Der Reaktor zeigte keine Beläge an Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität betrug 174 kg PP/g Metallocen x h.

Patentansprüche:

1. Chemische Verbindung der Formel A



5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
85
90
95
100
105
110
115
120
125
130
135
140
145
150
155
160
165
170
175
180
185
190
195
200
205
210
215
220
225
230
235
240
245
250
255
260
265
270
275
280
285
290
295
300
305
310
315
320
325
330
335
340
345
350
355
360
365
370
375
380
385
390
395
400
405
410
415
420
425
430
435
440
445
450
455
460
465
470
475
480
485
490
495
500
505
510
515
520
525
530
535
540
545
550
555
560
565
570
575
580
585
590
595
600
605
610
615
620
625
630
635
640
645
650
655
660
665
670
675
680
685
690
695
700
705
710
715
720
725
730
735
740
745
750
755
760
765
770
775
780
785
790
795
800
805
810
815
820
825
830
835
840
845
850
855
860
865
870
875
880
885
890
895
900
905
910
915
920
925
930
935
940
945
950
955
960
965
970
975
980
985
990
995

worin R¹ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine borfreie C₁-C₄₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl oder C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl, C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl sind oder R¹ kann eine OSiR₃²-Gruppe sein, worin R² gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl, C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl sind oder R¹ kann eine CH(SiR⁴)₂-Gruppe sein, worin R⁴ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl, C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl sein, Alkoxy,

20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
85
90
95
100
105
110
115
120
125
130
135
140
145
150
155
160
165
170
175
180
185
190
195
200
205
210
215
220
225
230
235
240
245
250
255
260
265
270
275
280
285
290
295
300
305
310
315
320
325
330
335
340
345
350
355
360
365
370
375
380
385
390
395
400
405
410
415
420
425
430
435
440
445
450
455
460
465
470
475
480
485
490
495
500
505
510
515
520
525
530
535
540
545
550
555
560
565
570
575
580
585
590
595
600
605
610
615
620
625
630
635
640
645
650
655
660
665
670
675
680
685
690
695
700
705
710
715
720
725
730
735
740
745
750
755
760
765
770
775
780
785
790
795
800
805
810
815
820
825
830
835
840
845
850
855
860
865
870
875
880
885
890
895
900
905
910
915
920
925
930
935
940
945
950
955
960
965
970
975
980
985
990
995

X ist gleich oder verschieden ein Element der Gruppe VIA des Periodensystems der Elemente oder eine NR-Gruppe, mit R gleich Wasserstoff oder C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest wie C₁-C₂₀-Alkyl oder C₁-C₂₀-Aryl, R⁴ und R⁵ können gleich oder verschieden sein und sind ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine borfreie C₁-C₄₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl, C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl sein,

34
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
85
90
95
100
105
110
115
120
125
130
135
140
145
150
155
160
165
170
175
180
185
190
195
200
205
210
215
220
225
230
235
240
245
250
255
260
265
270
275
280
285
290
295
300
305
310
315
320
325
330
335
340
345
350
355
360
365
370
375
380
385
390
395
400
405
410
415
420
425
430
435
440
445
450
455
460
465
470
475
480
485
490
495
500
505
510
515
520
525
530
535
540
545
550
555
560
565
570
575
580
585
590
595
600
605
610
615
620
625
630
635
640
645
650
655
660
665
670
675
680
685
690
695
700
705
710
715
720
725
730
735
740
745
750
755
760
765
770
775
780
785
790
795
800
805
810
815
820
825
830
835
840
845
850
855
860
865
870
875
880
885
890
895
900
905
910
915
920
925
930
935
940
945
950
955
960
965
970
975
980
985
990
995

C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl sind oder R¹ kann eine OSiR₃²-Gruppe sein, worin R² gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl, C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl sind,

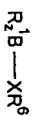
außerdem können R^a und R^b eine borhaltige Gruppe wie zum Beispiel -X-BR¹ sein, worin X ein Element der Gruppe VIA des Periodensystems der Elemente oder eine NR-Gruppe ist, mit R gleich Wasserstoff oder C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest wie C₁-C₂₀-Alkyl oder C₁-C₂₀-Aryl, und R¹ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine borfreie C₁-C₄₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl, C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl sind oder R¹ kann eine OSiR₃²-Gruppe sein, worin R² gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie

15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
85
90
95
100
105
110
115
120
125
130
135
140
145
150
155
160
165
170
175
180
185
190
195
200
205
210
215
220
225
230
235
240
245
250
255
260
265
270
275
280
285
290
295
300
305
310
315
320
325
330
335
340
345
350
355
360
365
370
375
380
385
390
395
400
405
410
415
420
425
430
435
440
445
450
455
460
465
470
475
480
485
490
495
500
505
510
515
520
525
530
535
540
545
550
555
560
565
570
575
580
585
590
595
600
605
610
615
620
625
630
635
640
645
650
655
660
665
670
675
680
685
690
695
700
705
710
715
720
725
730
735
740
745
750
755
760
765
770
775
780
785
790
795
800
805
810
815
820
825
830
835
840
845
850
855
860
865
870
875
880
885
890
895
900
905
910
915
920
925
930
935
940
945
950
955
960
965
970
975
980
985
990
995

wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl, C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl sind oder R¹ kann eine CH(SiR⁴)₂-Gruppe sein, worin R⁴ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl, C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl sein, und k ist eine ganze Zahl von 1 bis 100.

2. Verfahren zur Herstellung einer chemischen Verbindung der Formel A gemäß Anspruch 1, worin mindestens eine Verbindung der Formel IV oder V mit einer Verbindung der Formel VI umgesetzt wird

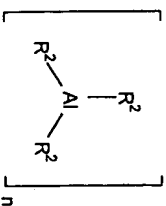
35



IV



V



VI

- 5 worin R⁶ ein Wasserstoffatom oder eine borfreie C₁-C₆₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₆-C₂₀-Aryl, C₇-C₆₀-Alkyl, C₇-C₆₀-Arylalkyl, C₇-C₆₀-Alkylaryl sein kann und worin R¹ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₆₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₆₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₆₀-Alkyl, C₇-C₆₀-Alkylaryl, C₇-C₆₀-Halogenalkyl, C₇-C₆₀-Halogenaryl, C₇-C₆₀-Halogenalkylaryl sind oder R¹ kann eine OSiR₃-Gruppe sein, worin R³ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₆₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₆₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₆₀-Alkyl, C₇-C₆₀-Halogenalkyl, C₇-C₆₀-Halogenalkylaryl, C₇-C₆₀-Halogenaryl, C₇-C₆₀-Halogenalkylaryl sind oder R¹ kann eine OSiR₃-Gruppe sein, worin R³ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₆₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₆₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₆₀-Alkyl, C₇-C₆₀-Halogenalkyl, C₇-C₆₀-Halogenalkylaryl, C₇-C₆₀-Halogenaryl, C₇-C₆₀-Halogenalkylaryl sind, oder R¹ kann eine CH(SiR₃)₂-Gruppe sein, worin R³ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₆₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₆₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₆₀-Alkyl, C₇-C₆₀-Halogenalkyl, C₇-C₆₀-Halogenalkylaryl, C₇-C₆₀-Halogenaryl, C₇-C₆₀-Halogenalkylaryl sind.

36

- 5 R¹ sind gleich oder verschieden und bevorzugt ein borfreier C₁-C₆₀-Kohlenwasserstoffrest, der mit Halogen wie Fluor, Chlor, Brom oder Iod halogeniert bevorzugt perhalogeniert sein kann, insbesondere eine halogenierte, insbesondere perhalogenierte C₁-C₂₀-Alkylgruppe wie Trifluormethyl-, Pentafluorethyl-, Heptafluoropropyl oder Monofluorisobutyl oder eine halogenierte, insbesondere perhalogenierte C₆-C₂₀-Arylgruppe wie Pentafluorphenyl-, Heptachlorphenyl-, Heptafluorphenyl-, 3,5-bis(trifluormethyl)phenyl-, 2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl oder 4-(trifluormethyl)phenyl. Ebenfalls bevorzugt für R¹ sind Reste wie Phenyl-, Biphenyl-, Naphthyl, Anisyl-, Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, Butyl-, Töyl- oder 2,3-Dimethyl-phenyl.
- 10 R² sind gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine borfreie C₁-C₆₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₆₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₆₀-Alkyl, C₇-C₆₀-Alkylaryl, C₇-C₆₀-Halogenalkyl, C₇-C₆₀-Halogenalkylaryl, C₇-C₆₀-Halogenaryl, C₇-C₆₀-Halogenalkylaryl sind oder R² kann eine OSiR₃-Gruppe sein, worin R³ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₆₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₆₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₆₀-Alkyl, C₇-C₆₀-Halogenalkyl, C₇-C₆₀-Halogenalkylaryl, C₇-C₆₀-Halogenaryl, C₇-C₆₀-Halogenalkylaryl sind.
- 15 R² ist bevorzugt ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder ein borfreier C₁-C₆₀-Kohlenwasserstoffrest, der mit Halogen wie Fluor, Chlor, Brom oder Iod halogeniert bevorzugt perhalogeniert sein kann, insbesondere eine halogenierte, insbesondere perhalogenierte C₁-C₂₀-Alkylgruppe wie Trifluormethyl-, Pentafluorethyl-, Heptafluoropropyl oder Monofluorisobutyl oder eine halogenierte, insbesondere perhalogenierte C₆-C₂₀-Arylgruppe wie Pentafluorphenyl-, Heptachlorphenyl-, Heptafluorphenyl-, 3,5-bis(trifluormethyl)phenyl-, 2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl oder 4-(trifluormethyl)phenyl. Ebenfalls bevorzugt für R² sind Reste wie Phenyl-, Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, Butyl-, Töyl- oder 2,3-Dimethyl-phenyl.
- 20 X ist gleich verschieden ein Element der Gruppe Via des Periodensystems der Elemente oder eine NR-Gruppe, worin R ein Wasserstoffatom oder eine

37

C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest wie C₁-C₂₀-Alkyl oder C₁-C₂₀-Aryl ist, und n ist eine ganze Zahl von 1 bis 10.

3. Katalysatorsystem, enthaltend

- a) mindestens eine chemische Verbindung der Formel A gemäß Anspruch 1 und
- b) mindestens eine Übergangsmetallverbindung.

4. Katalysatorsystem, erhältlich durch Kontaktieren

- a) mindestens einer chemischen Verbindung der Formel A gemäß Anspruch 1 und
- b) mindestens einer Übergangsmetallverbindung.

5. Katalysatorsystem gemäß Anspruch 3 oder 4 zusätzlich enthaltend einen Träger.

6. Verfahren zur Herstellung eines Polyolefins in Gegenwart eines

Katalysatorsystems gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 5.

7. Verwendung eines Katalysatorsystems gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 5 zur Olefinpolymerisation.

20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/EP 98/04628		
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C07F5/06 C08F10/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C07F C08F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category ¹	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 601 830 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL COMPANY LIMITED) 15 June 1994 see the whole document ---	1-7
X	WO 95 14024 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 26 May 1995 see the whole document --- -/--	1-7
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubt on priority claims (or priority date or priority) of the international application or of another claim of the international application "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but which may undermine the principle of novelty underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention is considered novel and/or involves an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 17 November 1998		Date of mailing of the international search report 08/12/1998
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 5318 Patentkan 2 NL-2280 HV Rijswijk T: +31 (0) 78 651 5000 Fax: +31 (0) 78 651 5001		Authorized officer Rinkel, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 98/04628

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT
Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages

Reference to claim No.

X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 108, no. 15, 11 Apr-11 1988 Columbus, Ohio, US: abstract no. 132039, SYNORADZKI, LUDWIK ET AL: "Preparation of boron-aluminum oxides" XP002084605 see abstract & PL 130 177 A (POLITECHNIKA WARSZAWSKA, POL.)	1
X	SYNORADZKI, LUDWIK ET AL: "Reaction of diethylhydroxyborane with trialkylaluminum" J. ORGANOMET. CHEM. (1985), 284(1), 1-4 CODEN: JORCAL; ISSN: 0022-328X, 1985, XP002084603 see the whole document	1
X	ANTON, KLAUS ET AL: "Chemistry of boron, 134. Adducts of (dimethylamino)boranes with aluminum and gallium halides" CHEM. BER. (1984), 117(3), 863-74 CODEN: CHEMAM; ISSN: 0009-2940, 1984, XP002084604 see the whole document	1
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 126, no. 14, 7 Apr-11 1997 Columbus, Ohio, US: abstract no. 18653Z, NAKANAGA, KENJI ET AL: "Olefin polymerization catalysts for manufacture of polyolefins with narrow molecular weight and broad composition distributions" XP002084606 see abstract & JP 09 012618 A (IDEMITSU KOSAN CO, JAPAN)	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 98/04628

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family members	Publication date
EP 601830 A	15-06-1994	JP 6172438 A JP 6172439 A US 5449650 A US 5648440 A	21-06-1994 21-06-1994 12-09-1995 15-07-1997
WO 9514024 A	26-05-1995	NONE	



INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 C07F5/06 C08F10/00		B. RECHERCHIERTE GEBIETE IPK 6 C07F C08F	
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK			
C. RECHERCHIERTE GEBIETE IPK 6 C07F C08F			
Recherchebericht über nicht zum Mindestumfang gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen			
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)			
D. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN			
Kategorie	Beschreibung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitrag Anspruch Nr.	
X	EP 0 601 830 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL COMPANY LIMITED) 15. Juni 1994 siehe das ganze Dokument	1-7	
X	WO 95 14024 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 26. Mai 1995 siehe das ganze Dokument	1-7	
	---	-/--	
E. WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN			
Kategorie	Beschreibung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitrag Anspruch Nr.	
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 108, no. 15, 11. April 1988 Columbus, Ohio, US; abstract no. 132039 SYNORADZKI, LUDWIK ET AL: "Preparation of boron-aluminum oxides" XP002084605 siehe Zusammenfassung stehe Seite X & PL 130 177 A (POLITECHNIKA WARSZAWSKA, POL.)	1	
X	SYNORADZKI, LUDWIK ET AL: "Reaction of diethylhydroxyborane with trialkylaluminum" J. ORGANOMET. CHEM. (1985), 284(1), 1-4 CODEN: JORCAI; ISSN: 0022-328X, 1985, XP002084603 siehe das ganze Dokument	1	
X	ANTON, KLAUS ET AL: "Chemistry of boron. 134. Adducts of (dimethylamino)boranes with aluminum and gallium halides" CHEM. BER. (1984), 117(3), 863-74 CODEN: CHBEAM; ISSN: 0009-2940, 1984, XP002084604 siehe das ganze Dokument	1	
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 126, no. 14, 7. April 1997 Columbus, Ohio, US; abstract no. 186532, NAKANAGA, KENJI ET AL: "Olefin polymerization catalysts for manufacture of polyolefins with narrow molecular weight and broad composition distributions" XP002084606 siehe Zusammenfassung & JP 09 012618 A (IDEMITSU KOSAN CO, JAPAN)	1-7	



INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 C07F5/06 C08F10/00		B. RECHERCHIERTE GEBIETE IPK 6 C07F C08F	
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK			
C. RECHERCHIERTE GEBIETE IPK 6 C07F C08F			
Recherchebericht über nicht zum Mindestumfang gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen			
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)			
D. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN			
Kategorie	Beschreibung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitrag Anspruch Nr.	
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 108, no. 15, 11. April 1988 Columbus, Ohio, US; abstract no. 132039 SYNORADZKI, LUDWIK ET AL: "Preparation of boron-aluminum oxides" XP002084605 siehe Zusammenfassung stehe Seite X & PL 130 177 A (POLITECHNIKA WARSZAWSKA, POL.)	1	
X	SYNORADZKI, LUDWIK ET AL: "Reaction of diethylhydroxyborane with trialkylaluminum" J. ORGANOMET. CHEM. (1985), 284(1), 1-4 CODEN: JORCAI; ISSN: 0022-328X, 1985, XP002084603 siehe das ganze Dokument	1	
X	ANTON, KLAUS ET AL: "Chemistry of boron. 134. Adducts of (dimethylamino)boranes with aluminum and gallium halides" CHEM. BER. (1984), 117(3), 863-74 CODEN: CHBEAM; ISSN: 0009-2940, 1984, XP002084604 siehe das ganze Dokument	1	
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 126, no. 14, 7. April 1997 Columbus, Ohio, US; abstract no. 186532, NAKANAGA, KENJI ET AL: "Olefin polymerization catalysts for manufacture of polyolefins with narrow molecular weight and broad composition distributions" XP002084606 siehe Zusammenfassung & JP 09 012618 A (IDEMITSU KOSAN CO, JAPAN)	1-7	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen des zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Abgrenzung
PCT/EP 98/04628

im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglieder der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 601830 A	15-06-1994	JP 6172438 A JP 6172439 A US 5449650 A US 5648940 A	21-06-1994 21-06-1994 12-09-1995 15-07-1997
WO 9514024 A	26-05-1995	KEINE	

THIS PAGE BLANK (USPTO)